

만능화합물 PFAS의 퇴출과 친환경 발수기술의 탄생



이수현

- 2018. 서울대학교 의류학과 박사
- 2012-2014. 영풍필텍스 기획팀 계장
- 2014-2018. 한국아웃도어스포츠산업협회 R&D센터 팀장
- 2018-2021. 한국생산기술연구원 박사후 연구원
- 2021-2023. 전북대학교 의류학과 조교수
- 2023-현재. 서울대학교 의류학과 조교수

2024년 5월 30일, 덴마크 정부는 ‘영원한 화학물질’이라 불리는 과불화화합물(PFAS)의 사용을 전면 금지한다고 밝혔다. 과불화화합물은 지금까지 발수, 발유성을 위하여 의류나 신발에 널리 사용되던 코팅제의 일종이다. 이에 앞서 프랑스 또한 2030년부터 보호복을 제외하고 PFAS를 함유한 직물제품의 제조, 수입 및 판매를 전면 금지한다고 발표하였다. 미국은 캘리포니아주가 2023년부터 PFAS가 포함된 제품군에 대하여 엄격한 규제를 시작하였고, 뉴욕주도 2025년부터 PFAS로 코팅 된 의류의 판매를 금지하기로 하였다.

PFAS(PFAS, Per and poly-fluoroalkyl substances)는 알킬 사슬에 여러 개의 불소 원자가 부착된 합성 유기 불소 화합물이다. 2021년 OECD는 PFAS를 불소화된 메틸(fluorinated methyl, $-\text{CF}_3$) 또는 메틸렌(methylene, $-\text{CF}_2-$)이 하나 이상 포함하는 불소화 물질로 정의하였다. 이러한 기준에 따라 PFOA(perfluorooctanoic acid), PFOS(perfluorooctane sulfonate), PFHxS(perfluorohexane sulfonic acid) 등과 같이 3개 이상의 과불화 탄소 원자를 포함하는 PFAS는 4,730개 이상에 이르는 것으로 알려져 있다.

우리에게 고어텍스로 익숙한 PTFE(polytetrafluoroethylene)와 같은 과불화화합물은 C-F처럼 완전히 불소화된 탄소사슬을 가지는 반면 PFAS는 완전히 불소화되지 않은 탄소사슬을 적어도 하나는 가지고 있다. 또한 화학구조상 플루오르화 꼬리와 친수성 머리를 가지고 있어 계면활성제로 간주되며, 이는 유사한 탄화수소 계면활성제와

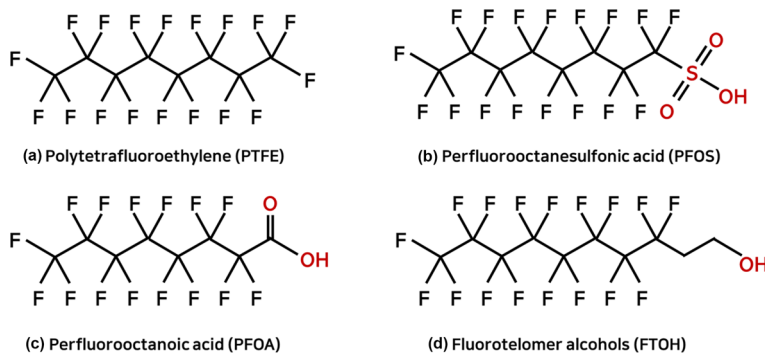


Figure 1. 과불화화합물(PFAS)의 구조.

다 물의 표면장력을 줄이는데 훨씬 효과적이다. 이러한 특유의 낮은 표면에너지에 기인하여 의류 및 섬유산업에서는 발수, 발유, 방오가공을 위한 코팅제나 투습방수성을 위한 ePTFE 멤브레인 제조 등에 많이 사용되어 왔다.

섬유산업에서 PFAS에 대한 문제가 대두된 것은 2012년 그린피스(Green peace)에서 아웃도어 의류의 과불화합물(PFCs, poly perfluorinated chemicals) 문제를 제기하면서 시작되었다. PFCs는 자연적으로 분해되지 않고 잔류되는 양이 많아 토양과 물을 오염시킬 수 있다. 실제 그린피스 보고서에 따르면 아웃도어 매장 내부 공기가 휘발성 PFCs로 오염되어 있으며, PFCs 포함 소재를 생산하는 공장 인근 지역의 물, 공기 및 토질에서 PFCs 오염이 조사되기도 하였다. 특히 잔류된 PFCs 물질의 체내 흡입으로 인하여 항체 반응이 감소하고 콜레스테롤이 비정상적으로 높은 이상지질혈증 등이 나타난다는 보고가 잇따랐다. 미국 과학공학의학한림원(NASEM)에 따르면 영유아와 태아의 성장 감소와 신장암 위험과도 연관성이 있는 것으로 밝혀졌다. 또한 성인에게도 내분비계 교란 및 신진대사 및 면역체계 방해로 당뇨병, 비만, 심혈관 질환 등의 위험을 높인다는 연구가 보고되었다. 지난 2022년 6월, 미국의 환경보호청(EPA)은 PFAS가 생각하는 것보다 인간의 건강에 훨씬 위험하고 매우 낮은 수준에서도 인체에 해로울 수 있다고 발표하였다.

이에 섬유에 대한 발수제 규제는 체내 독성 문제로 심각하게 논의되었고, PFOA가 고위험물질로 분류되어 2013년부터 사용이 금지되었다. 이후 이 문제에 대응하기 위하여 탄소 사슬이 짧은 C₆나 비불소(C₆) 가공제 연구가 시작되었다. 실제 노스페이스(The North Face), 마무트(Mammut), 하그로프스(Haglöfs), 블랙야크(Black yak) 등 주요 아웃도어 브랜드에서는 유해성 PFCs 퇴출을 발표했고, 고어텍스 또한 멤브레인 및 DWR(durable water repellency) 가공제에 PFOA를 포함한 PFCs 물질 사용을 금지하였다. 한편 과불화합물의 최초 생산자인 3M은 2024년 12월까지 최대 23억 달러를 투자하여 2025년까지 과불화합물의 생산을 중단하기로 하였다. 2026년부터는 PFAS 물질의 전면 금지와 같은 국가규제 및 단체규제가 본격화될 예정이다. 지금까지는 규제예정 조치에 의해 직물의 가공제로 C₆ 기반 발수제와 비불소 발수제가 혼용되어 사용되었으나, 이제는 발수기능 소재를 위한 PFAS-free 기술 확보가 시급하다.

현재 비불소 발수제로 폴리우레탄(PU), 폴리올레핀계(PE 또는 PP), 실리콘(silicone) 등이 사용되고 있다. 고어사는 2021년 PFAS-free의 'ePE(확장 폴리에틸렌) 멤브레인'을 새롭게 선보

였고, 스위스의 Schoeller사도 파라핀 오일과 멜라민 수지 등을 구성성분으로 하는 'Ecorepel®' 발수제를 전개 중이다. 일본의 NICCA사는 'NEOSEED®'라는 실리콘계 발수제를 개발하였고, 독일의 Rudolf사는 실리콘 계열의 polysiloxane을 활용한 3D 구조 기반 'BIONIC-FINISH® ECO' 제품을 선보이고 있다. 다만 이러한 비불소 발수제는 표면장력의 한계로 다양한 소재 및 오염원에 대한 반발력이 부족하여 성능이 한정적이다.

PFAS의 우수한 발수성은 근본적으로 낮은 표면에너지 때문이다. 물질의 젖음 원리는 영의 식(Young's equation)으로 이해할 수 있다. 이는 평평한 고체 표면에 액체가 접해 있을 때, 액체의 젖음성을 고체 표면과 액체의 계면에너지 및 접촉각으로 설명한다. 식에 따르면 임계 표면장력이 낮은 고체 표면은 물방울과의 계면장력(γ_{sl})은 높고 고체의 표면에너지(γ_{sv})는 낮아 액체의 접촉각이 증가하며 반발한다. 따라서 PFAS는 표면 에너지가 5~10 dyne/cm이므로 71.93 dyne/cm의 표면장력을 갖는 물보다 훨씬 낮아 젖지 않고 튕겨내게 되는 것이다. 다만 영의 식은 평평한 표면을 가정하므로 섬유와 실로 구성된 직물 표면과는 다소 다르다. 직물과 같이 거친 표면에서의 젖음성은 Wenzel과 Cassie-Baxter의 이론으로 설명된다. Wenzel은 물방울이 고체 표면에 완전히 접촉한 상태로 가정하여 표면 거칠기를 반영한 반면 Cassie-Baxter는 물방울이 고체 표면의 거칠기에 의하여 부분적으로 접촉함으로써 액체-고체-기체의 계면에 의하여 젖음성이 발현된다고 가정하였다. 세부적인 차이는 있으나 두 이론 모두 표면에너지가 낮은 고체 표면일 경우 표면 거칠기가 클수록 접촉각이 증가함으로써 발수성이 향상된다. 따라서 PFAS-free 발수가공제의 경우 PFAS보다 우수한 발수성능을 달성하기 위해서는 직물 표면의 소수화 뿐만 아니라 원사의 굵기 조절, 직물의 조직 변화, 나노 거칠기 도입 등으로 직물 표면의 이중 거칠기를 형성해야 한다. 이는 연꽃잎 효과(lotus effect)로 알려진 초발수 표면의 특성이기도 하다. 이에 학계에서는 나노 입자, 표면 에칭 등의 방식

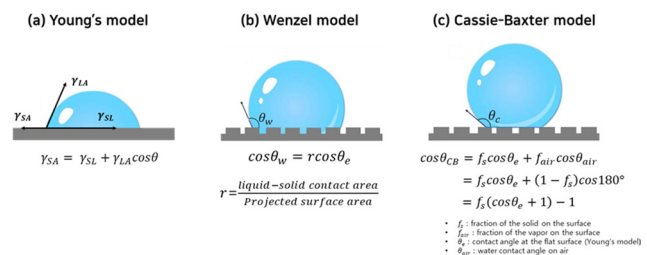


Figure 2. Wetting models.

으로 직물 표면에 나노 거칠기를 부여하고 비불소계 물질인 PDMS(polydimethylsiloxane) DTMS 등으로 표면을 처리함으로써 초발수 혹은 초소수성 표면을 달성하는 연구가 진행되고 있다. 실제 일본의 도레이는 지난 2023년, 나노 복합방사 기술을 적용하여 멀티 러프니스(특수요철) 구조 섬유에 PFAS-free 발수제를 사용한 ‘DEWEIGHT™’을 선보이기도 하였다.

현재 국내에서도 세계적인 환경 규제에 따른 PFAS-free 기술 대응의 시급성을 인지하고 고기능과 고내구성 PFAS-free 발수제와 멤브레인, 그리고 이를 활용한 기능성 소재 개발을 추진 중이다. 발수제의 경우 섬유 가공성, 물성, 세탁 내구성, 장기적인 성능 안정성 등 개선해야 할 부분들이 산재되어 있으므로 지속적인 연구가 필요하다. 또한 발수제의 다소 떨어진 성능은 직물의 표면처리를 통하여 보완이 가능하므로 이를 위한 공정연구도 진행되어야 할 것이다. 이러한 꾸준한 연구를 통하여 친환경 발수 기술이 성공적으로 완성된다면, 기존에 선진국에 의해 장악되었던 투습방수 멤브레인 및 발수가공제 시장에서 새로운 수요 창출과 기술 선점이 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 서선영, 박윤아, 나승민, 이정희, 이원석, 김민희, “과불화화합물(PFASs)의 지속적 영향에 대한 국제적 규제 및 연구동향”, *환경분석과 독성보건*, 2024, **27**, 1-13.
2. 김동윤, “친환경 섬유용 발수제 기술 동향”, *접착·코팅기술*, 2023, **2**(4), 141-146.
3. A. Hooda, M.S. Goyat, J. K. Pandey, A. Kumar, and R. Gupta. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2020, **142**, 105557.
4. S. Park, J. Kim, and C. H. Park. Superhydrophobic textiles: review of theoretical definitions, fabrication and functional evaluation, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2015, **10**(4), 1-18.
5. S. Shabanian, X. Zhao, S. Au, N.T. Furtak and K. Golovin. Sustainable design of non-fluorinated yet oleophobic fibrous surfaces, *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, **12**, 15716-15730.